

19.1.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

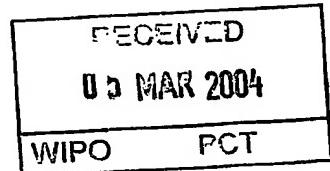
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月20日
Date of Application:

出願番号 特願2003-010588
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-010588]

出願人 東亞合成株式会社
Applicant(s):

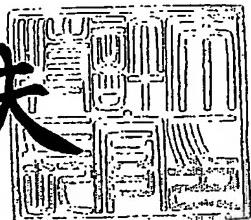


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 S50120G1
【提出日】 平成15年 1月20日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亞合成株式会社機能製品研究所内
【氏名】 大野 康晴
【特許出願人】
【識別番号】 000003034
【氏名又は名称】 東亞合成株式会社
【代表者】 福澤 文士郎
【電話番号】 (03)3597-7224
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 043432
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 抗菌剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式（1）で示されるリン酸四価金属塩系抗菌剤およびモース硬度6以下の無機化合物を含有し、これらの最大粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である抗菌剤組成物。



(式(1)のAはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンまたは水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、Mは4価金属イオンであり、nは $0 \leq n \leq 6$ を満たす数であり、aおよびbは、いずれも $a + m b = 1$ を満たす正数であり、mはAの価数である。)

【請求項 2】

請求項1記載の無機化合物の平均粒径が式(1)で示されるリン酸四価金属塩系抗菌剤の平均粒径より小さい抗菌剤組成物。

【請求項 3】

無機化合物が光触媒活性のないアナターゼ型の二酸化チタンであることを特徴とする請求項1または2記載の抗菌剤組成物。

【請求項 4】

請求項1、請求項2または請求項3に記載の抗菌剤組成物を含有する抗菌性製品。

【請求項 5】

請求項4に記載の抗菌性製品が抗菌性繊維または抗菌性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、抗菌剤組成物に関し、更に詳しくは、抗菌剤組成物を配合することにより抗菌性樹脂組成物の繊維やフィルムなどへの加工性の改善に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

リン酸四価金属塩系抗菌剤は、抗菌性、安全性、耐熱性に優れることなどから、種々の樹脂に配合され、繊維、フィルム、各種容器などの身近な樹脂成形物に耐久性のある抗菌性を付与する添加剤として広範囲に利用されている（例えば、特許文献1、特許文献2および特許文献3など参照）。

【0003】

しかし、リン酸四価金属塩系抗菌剤を樹脂に配合して成形物を製造する場合、その成形物の接触走行によって接触する装置部分が摩耗し易いという問題がある。例えば、繊維の場合、製糸や後加工の工程において繊維はガイド類などを接触走行するが、その際の接触点がガイド類などの一部分に集中するので、硬度が高いアルミナやジルコニアなどのセラミックス製のガイドを使用しても、摩耗が容易に生じてしまうという問題があった。

【0004】

この繊維紡糸時のガイド類などの磨耗対策として、繊維を芯鞘複合糸となし、その芯成分に無機粒子を添加する方法が提案されている（例えば、特許文献4および特許文献5参照）。しかしながらこの方法ではリン酸四価金属塩系抗菌剤が繊維の芯部に添加されるため、抗菌効果が出難くくなり適当な方法ではない。

【0005】

更に、抗菌性ゼオライトの担持体の組成と構造を特定することにより粒子の分散性を改善することによる磨耗軽減の方法も提案されている（例えば、特許文献6参照）が、抗菌性ゼオライトは、耐薬品性や耐洗濯性、耐光性などによる劣化がしやすいため抗菌性の耐久性に乏しく、リン酸四価金属塩系抗菌剤のような優れた性能が得られない。

繊維体に無機粒子を含有させた繊維の製造方法が開示されている（例えば、特許文献7参照）が、無機抗菌剤についての記載および示唆がない。

【0006】**【特許文献1】**

特開平3-083905号公報（第3頁）

【特許文献2】

特開平7-304620号公報（第5頁）

【特許文献3】

特開2002-309445号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】

特開平8-144151号公報（特許請求の範囲）

【特許文献5】

特開昭62-57920号公報（特許請求の範囲）

【特許文献6】

特開平8-151515号公報（特許請求の範囲）

【特許文献7】

特開2001-159024号公報（特許請求の範囲、第4頁）

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、銀系抗菌剤を含有する抗菌剤組成物における纖維やフィルムなどの抗菌性製品への加工性を改善するものに関するものであり、更に当該抗菌剤組成物を含有する抗菌性製品に関するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、特定のリン酸四価金属塩系抗菌剤、およびモース硬度6以下の無機化合物を含有することを特徴とする最大粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の抗菌剤組成物が、上記問題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は下記式（1）で示されるリン酸四価金属塩系抗菌剤、およびモース硬度6以下の無機化合物を含有する最大粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の抗菌剤組成物である。



式（1）のAはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンまたは水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、Mは4価金属イオンであり、nは $0 \leq n \leq 6$ を満たす数であり、aおよびbは、いずれも $a + m b = 1$ を満たす正数であり、mはAの価数である。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

○リン酸四価金属塩系抗菌剤

本発明におけるリン酸四価金属塩系抗菌剤は、上記式（1）で表されるものである。

【0010】

式（1）は、空間群R_{3c}に属する結晶性化合物であり、各構成イオンが3次元網目状構造を形成している。

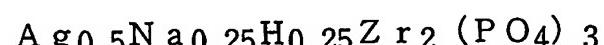
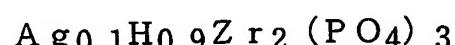
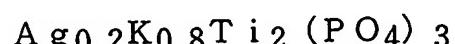
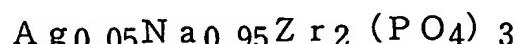
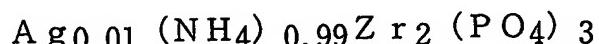
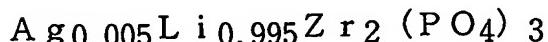
式（1）におけるAは、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンまたは水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、好ましい具体例には、リチウム、ナトリウムおよびカリウムなどのアルカリ金属イオン、マグネシウムまたはカルシウムなどのアルカリ土類金属イオンまたは水素イオンがあり、これらの中では、化合物の安定性および安価に入手できる点から、リチウム、ナトリウム、アンモニウムイオンおよび水素イオンが好ましいイオンである。

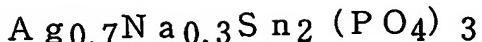
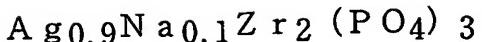
【0011】

式（1）におけるMは、4価金属イオンであり、好ましい具体例には、ジルコニウムイオン、チタンイオンまたは錫イオンがあり、化合物の安全性を考慮すると、ジルコニウムイオンおよびチタンイオンがより好ましく、特に好ましい4価金属イオンはジルコニウムイオンである。

【0012】

式（1）の具体例として、以下のものを挙げることができる。





【0013】

本発明の式（1）で表されるリン酸四価金属塩系抗菌剤を合成する方法は、焼成法、湿式法および水熱法などがあり、例えば以下のようにして容易に得ることができる。

【0014】

○リン酸四価金属塩系抗菌剤の合成方法

焼成法により合成する場合、炭酸リチウム (Li_2CO_3) または炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) などのアルカリ金属を含有する化合物、酸化ジルコニウム (ZrO_2) などの四価金属を含有する化合物およびリン酸二水素アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) などのリン酸基を含有する化合物を、モル比で約1:4:6となるように混合し、これを1100~1400℃で焼成することにより、下記式（2）で示されるリン酸四価金属塩系化合物を得る。

【0015】



式（2）の A' はアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンまたはアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも1種の金属イオンであり、Mは式（1）のものと同様のものであり、 x は A' が1価であるときは1であり、 A' が2価であるときは1/2である。

【0016】

式（2）で表されるものを、室温~100℃において、適当な濃度で銀イオンを含有する水溶液中に浸漬することにより、式（1）で示される化合物を得ることができる。

【0017】

また、湿式法により式（1）で表されるものを合成する場合、水中において、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンおよびアンモニウムイオンから選ばれる少なくとも一種のイオンを存在させて、リン酸イオンと四価金属イオンを反応させてリン酸四価金属塩を得て、これに銀イオンを担持させる。

より具体的には、オキシ硝酸ジルコニウムおよび硝酸ナトリウムの水溶液を攪拌しながら、この中にシュウ酸を加え、さらにリン酸を加える。苛性ソーダ水溶液にて反応液のpHを3.5に調整し、7~8時間加熱還流後、沈殿物を濾過、水洗、乾燥、粉碎し、リン酸四価金属 $[NaM_2(PO_4)_3]$ を得る（Mは式（1）のものと同様のもので、この例ではジルコニウムである）。これを適当な濃度で抗菌性金属を含有する水溶液中に浸漬することにより、式（1）で示される抗菌剤を得る。

【0018】

式（1）におけるaの値は、上記式（2）で表される化合物を浸漬する水溶液における銀イオンの濃度、その水溶液に式（2）で表される化合物を浸漬する時間および温度などを調整することにより、必要とする特性および使用条件などに応じて、適宜調整することができる。

【0019】

後述する抗菌性繊維組成物において、防かび、抗菌性および防藻性を発揮させるには、式（1）におけるaの値は大きい方がよい。式（1）のaの値が0.01以上であれば、充分に防かび、抗菌性および防藻性を発揮させることができ、aの値が0.01未満であると、防かび、抗菌性および防藻性を長時間発揮させることが困難となる恐れがあるので、aの値を0.01以上の値とすることが好ましい。更に、抗菌剤組成物を配合した樹脂の成形性や機械的強度を維持し、十分な防かび、抗菌性および防藻性を長時間発揮させるために、aの値を0.2以上とすることが好ましい。また、経済性を考慮すると、aの値は0.7以下が好ましい。

【0020】

本発明の式（1）で表されるリン酸四価金属塩系抗菌剤の化学的および物理的安定性を向上させ、熱や光の暴露後の変色を高度に防止した抗菌剤を得るために、このリン酸四価金属塩系化合物に銀イオンを担持させた後に焼成工程を実施するのが好ましい。

【0021】

この焼成工程を経ることにより、抗菌剤の化学的および物理的安定性を格段に

向上させ、変色がなく耐候性に極めて優れた抗菌剤を得ることができる。また、焼成前に付着していた水分がほとんど存在しなくなる為に、当該抗菌剤を配合した樹脂の加工性も向上する。この工程において、銀イオンを担持させたリン酸四価金属塩系化合物を500～1300℃において焼成することが好ましく、より好ましくは600～1000℃、特に好ましくは700～900℃で焼成するのが良い。500℃未満の温度で焼成すると、抗菌剤の化学的および物理的安定性を向上させるという効果が不十分である恐れがあり、1300℃より高い温度で焼成すると、抗菌性が低下する、或いは微粒子状のリン酸四価金属塩系化合物が互いに融着するために、微粒子状の抗菌剤を得ることが困難になる恐れがある。焼成時間に特に制限はなく、通常1～20時間の焼成により、十分に本発明の効果を発揮させることができる。昇温速度および降温速度についても、特に制限はなく、焼成炉の能力、生産性などを考慮して適宜調整することができる。

【0022】

また、抗菌性および耐候性が極めて優れた抗菌剤を得るには、本発明におけるリン酸四価金属塩系抗菌剤において水素イオンを担持させることが好ましい。リン酸四価金属塩系抗菌剤がアンモニウムイオンを有する場合、上記の焼成工程を実施することにより、アンモニウムイオンが熱分解して水素イオンが残るため、リン酸四価金属塩系抗菌剤に焼成工程を施せば水素イオンを担持させができる。このときの好ましい焼成条件は、温度が600～1100℃であり、時間が約0.5～2時間である。

【0023】

一方、リン酸四価金属塩系抗菌剤がアンモニウムイオンを有しないかまたは極めて少量しか有しない場合、リン酸四価金属塩系抗菌剤に水素イオンを担持させる工程を追加することが好ましく、その典型的な方法として、リン酸四価金属塩系化合物を酸性溶液に浸漬させる方法などがあり、この方法は、アンモニウムイオンを有するリン酸四価金属塩系化合物を焼成する上記の方法に比較して、生産性の高い方法である。なお、酸性溶液に浸漬させるリン酸四価金属塩系化合物は、銀イオンを担持させたものであっても、そうでないものであっても良い。リン酸四価金属塩系化合物に水素イオンを担持させるために浸漬する酸性溶液の好ま

しい具体例として、塩酸、硫酸および硝酸などの水溶液がある。酸性溶液の酸濃度、温度、浸漬時間は、特に制限はないが、一般に酸濃度が高い程および温度が高い程、短時間で水素イオンを担持させることができることから、好ましい酸濃度は0.1N以上であり、好ましい処理温度は40℃以上、より好ましくは60℃以上且つ100℃以下の温度であり、好ましい浸漬時間は10分以上、より好ましくは60分以上である。

【0024】

本発明で用いるリン酸四価金属塩系抗菌剤は熱または光の暴露に対して安定であり、500℃、場合によっては800℃～1100℃での加熱後であっても構造および組成が全く変化せず、紫外線の照射によっても何等変色を起こさない。また、本発明で用いるリン酸四価金属塩系抗菌剤は、液体状態にある水と接触したり、酸性溶液中でも骨格構造の変化がみられない。従って、各種成型加工物を得る際の加工および保存、さらには従来の抗菌剤のように、使用時において、加熱温度あるいは遮光条件などの制約を受けることがない。

【0025】

本発明で用いるリン酸四価金属塩系抗菌剤は好ましくは最大粒径が10μm以下、より好ましくは5μm以下、更に好ましくは2μm以下のものが使用される。最大粒径が10μmを超える粗粒物では、例えば繊維に配合して溶融紡糸を行う際に、フィルター詰まりや糸切れを生じ易くなるので好ましくない。平均粒径は特に制限されないが、好ましくは0.1～5μm、より好ましくは0.2～2μmの範囲であり、平均粒径が0.1μm未満の微粒子では、繊維樹脂中に混入したときに凝集を起こして粗大化し易くなり、溶融紡糸時にフィルター詰まりや糸切れを生じる原因になる。また、平均粒径が5μmを超える場合にも同様の問題が生じることがある。なお、本発明での平均粒径とは、レーザー回折法により測定されたものとする。

【0026】

○無機化合物

本発明に用いる無機化合物は、モース硬度6以下のものである。モース硬度が6より高いと、繊維紡糸時のガイド磨耗を軽減できない恐れがある。本発明に用

いる無機化合物は、モース硬度6.0以下のものが好ましい。モース硬度6.0以下の無機化合物には、例えば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、MgO、リン酸カルシウム類 [Ca₃(PO₄)₂、CaHPO₄など]、タルク、マイカ、アナターゼ型二酸化チタン、酸化亜鉛、コロイド状シリカ、珪酸アルミニウム水和物などが挙げられる。

【0027】

樹脂の成形や繊維の紡糸時は200℃以上の高温にさらされるため、無機化合物は化合物中に構造水や分解物を持たないか、持っていたとしても300℃までは水分の放出や分解を起こさないので、吸湿性の低いものが好ましい。この好ましい例としては、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、アナターゼ型二酸化チタン、酸化亜鉛などが挙げられる。さらに、繊維に汎用的に使用され、変色防止効果の高いことより、より好ましくはアナターゼ型二酸化チタンである。

【0028】

アナターゼ型二酸化チタンは光触媒性能を有することが知られている。本発明の抗菌剤組成物に光触媒性能を有する二酸化チタンを用いると、樹脂に添加し、成形物とした際および成形物を光の当たる環境下で使用した際に著しい樹脂の変色や劣化を起こす恐れがあるため、好ましくなく、表面処理などを施し、光触媒性能を低下またはなくしたアナターゼ型二酸化チタンを使用することが好ましい。

。

【0029】

本発明で用いる無機化合物は好ましくは最大粒径が10μm以下、より好ましくは5μm以下、更に好ましくは2μm以下のものが使用される。最大粒径が10μmを超える粗粒物では、例えば繊維に配合して溶融紡糸を行う際に、フィルター詰まりや糸切れを生じ易くなるので好ましくない。平均粒径は特に制限されないが、好ましくは0.1～5μm、より好ましくは0.2～2μmの範囲であり、平均粒径が0.1μm未満の微粒子では、繊維樹脂中に混入したときに凝集を起こして粗大化し易くなり、溶融紡糸時にフィルター詰まりや糸切れを生じる

原因になる。また、平均粒径が $5 \mu\text{m}$ を超える場合にも同様の問題が生じことがある。また、更に好ましくはリン酸四価金属塩系抗菌剤よりも平均粒径が小さいものである。平均粒径が式（1）で表されるリン酸四価金属塩系抗菌剤よりも大きいと、リン酸四価金属塩系抗菌剤の表面に無機化合物が着きにくいため、抗菌剤組成物を繊維やフィルムに配合して得られる抗菌性樹脂組成物の加工性を改善できない恐れがある。

尚、本発明における無機化合物は1種類のみを使用しても、2種類以上を配合し併用してもよい。

【0030】

○抗菌剤組成物における配合割合

本発明の抗菌剤組成物におけるリン酸四価金属塩系抗菌剤と無機化合物との好ましい配合割合は、これらの合計100質量部（以下単に部という）を基準として、無機化合物が5～90部であり、好ましくは30～80部であり、更に好ましくは50～75部である。無機化合物の配合割合が5部より少ないと、抗菌剤組成物を繊維やフィルムに配合して得られる抗菌性樹脂組成物の加工性を改善できない恐れがあり、無機化合物が90部より多いと、リン酸四価金属塩系抗菌剤による抗菌効果を発揮させることが困難となる恐れがある。また、充分な抗菌性を発揮させるには、抗菌剤組成物における銀イオン濃度を0.5質量%以上とすることが好ましく、2質量%以上とすることがより好ましい。

【0031】

○抗菌性樹脂組成物

本発明の抗菌剤組成物は、樹脂に配合して抗菌性樹脂組成物とすることが可能である。

【0032】

○樹脂

用いることができる樹脂は、天然樹脂、半合成樹脂および合成樹脂のいずれであってもよく、また熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよい。具体的な樹脂としては、成形用樹脂、繊維用樹脂およびゴム状樹脂のいずれであってもよく、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、ABS樹脂、ナイ

ロン、ポリエステル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリアセタール、ポリカーボネイト、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマー、メラミン樹脂、ユリア樹脂、四フッ化エチレン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂およびフェノール樹脂などの成形用樹脂；ナイロン、ポリエチレン、レーヨン、アセテート、アクリル、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、キュプラ、トリアセテート、ビニリデンなどの繊維用樹脂；天然ゴムおよびシリコーンゴム、SBR（ステレン・ブタジエンゴム）、CR（クロロブレンゴム）、EPM（エチレン・プロピレンゴム）、FPM（フッ素ゴム）、NBR（ニトリルゴム）、CSM（クロルスルホン化ポリエチレンゴム）、BR（ブタジエンゴム）、IR（合成天然ゴム）、IIR（ブチルゴム）、ウレタンゴムおよびアクリルゴムなどのゴム状樹脂がある。

【0033】

○抗菌性樹脂組成物における配合割合

抗菌性樹脂組成物における抗菌剤組成物の好ましい配合割合は、抗菌性樹脂組成物100質量部当たり0.01～10質量部である。0.01質量部未満では、抗菌性樹脂組成物に十分な抗菌性を発揮させることが困難となる恐れがあり、10質量部を越えて添加しても抗菌性の大きな向上ではなく、寧ろ抗菌性樹脂組成物の有する他の物性を悪くする恐れがある。また、充分な抗菌性を発揮させるには、抗菌性樹脂組成物における銀イオン濃度を、0.001質量%以上とすることが好ましい。なお、マスターbatchとして用いる場合は、10～35質量部が好ましく、更に好ましくは10～25質量部である。

【0034】

抗菌性樹脂組成物は、その樹脂の特性に合わせて適当な温度または圧力下で、抗菌剤組成物および樹脂を混合することによって容易に抗菌性製品を調製することができる。これらの具体的な操作は常法により行えば良く、塊状、フィルム状、糸状またはパイプ状、或いはこれらの複合体などの種々の形態に成形することができる。

【0035】

本発明の抗菌剤組成物の使用形態には、特に制限がなく、用途に応じて適宜他の成分と混合させたり、他の材料と複合させることができる。例えば、粉末、粉末含有分散液、粉末含有粒子、粉末含有塗料、粉末含有繊維、粉末含有紙、粉末含有プラスチック、粉末含有フィルム、粉末含有エアーゾルなどの種々の形態で用いることができ、更に必要に応じて、有機系防カビ剤、消臭剤、防炎剤、帯電防止剤、顔料、無機イオン交換体、防食剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、マイナスイオンセラミック、肥料および建材などの各種の添加剤あるいは材料と併用することもできる。

【0036】

本発明の抗菌剤組成物を配合した抗菌性樹脂組成物は、防かび、防藻および抗菌性を必要とする種々の分野における抗菌性製品の原料として利用することができる。具体的用途として、例えば樹脂成形品では冷蔵庫、電子レンジ、テレビなどの電気製品に使用される成形品、医療器具、ブラシ類、食品用容器、まな板、水切り籠、食品包装フィルムなどの各種包材、医療用フィルム、防腐塗料、防かび塗料などの塗料類；繊維製品ではシーツ、タオル、おしづり、マスク、パンスト、タイツ、ソックス、作業着、医療用着衣、医療用寝具、スポーツ着、包帯、漁網、カーテン、カーペット、下着類およびエアーフィルターなど；ゴム製品では各種チューブ、パッキンおよびベルトなどがある。

【0037】

得られる抗菌性樹脂組成物は加工性が良好であることから各種の用途に使用可能であるが、特に製糸工程におけるガイドなどの装置部分の摩耗を改善する効果が大きく、さらに最終製品に至るまでの紡績、仮撚、編成あるいは製織などの高次加工性を向上することができる。この場合、単糸織度が細い糸にはより好ましく、なかでも 5 d 以下が好ましく、特に 4 d 以下では大きな効果を発揮でき好ましい。また、本発明による効果を発現するためには繊維構造はフィラメントであることが好ましく、細い糸を使用できることからマルチフィラメントがより好ましい。

【0038】

繊維用の抗菌性樹脂組成物に用いる樹脂は特に制限はないが、好ましくはポリ

アミド樹脂、ポリエスチル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリプロピレン樹脂などである。

【0039】

また本発明の抗菌性樹脂組成物の製糸は、通常使用される方法で行えばよく、用途や目的に応じてその方法を選ぶことができる。なかでも口金あたりの吐出量が多い場合や巻取速度が速い場合には好適である。特に、紡糸速度が3500m／分以上の場合は極めて高い効果が發揮される。

【0040】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらは何れも本発明の技術的範囲に含まれる。なお、%は質量%である。

【0041】

[抗菌性無機化合物の合成]

○合成例1

オキシ塩化ジルコニウム(0.2モル)の水溶液を攪拌しながら、この中にシュウ酸(0.1モル)を加え、さらにリン酸(0.3モル)を加える(リン酸イオン1当量当たりのジルコニウムイオンの当量は0.67)。この溶液を苛性ソーダ水溶液でpH3.5に調整し、95℃で20時間加熱還流した後、沈殿物を濾過、水洗、乾燥してから粉碎し、網目状リン酸ジルコニウムナトリウムを[NaZr₂(PO₄)₃·1.1H₂O]得た(Na型リン酸ジルコニウム塩、モース硬度約8、平均粒径0.9μm)。

【0042】

○合成例2

合成例1で得たNa型リン酸ジルコニウム塩の粉末を、銀イオンを含む1N硝酸溶液に加えて60℃で10時間攪拌する。その後スラリーを濾過して純水で十分に水洗し、更に110℃で一晩加熱乾燥した後、750℃で4時間焼成することにより、抗菌性のリン酸塩系化合物(イ)を調製した(銀含有量：3.7%)

【0043】

○合成例3

合成例1で得たNa型リン酸ジルコニウム塩の粉末を、銀および硝酸の濃度を変化させて、それ以外は同様の操作を行うことにより、抗菌性のリン酸塩系化合物（口）を調製した（銀含有量：10%）。

【0044】

合成例2および合成例3で得た2種類のリン酸四価金属塩系抗菌剤（イ）および（ロ）の物性値を表1に示す。

【0045】

【表1】

	平均粒径	最大粒径	モース硬度	銀含有量%
イ	0.9μm	1.3μm	約8	3.7%
ロ	0.9μm	1.3μm	約8	10.0%

【0046】

<実施例1>

合成例3で得た抗菌性リン酸塩化合物（ロ）とアナターゼ型酸化チタンである富士チタン（株）製酸化チタン・TA-300（モース硬度5.5、平均粒径0.4μm）とを3:7の割合で混合し、抗菌剤組成物（A）を調製した。

【0047】

<実施例2>

合成例3で得た抗菌性リン酸塩化合物（ロ）と丸尾カルシウム（株）製炭酸カルシウム・カルテックス5（モース硬度3、平均粒径0.9μm）とを3:7の割合で混合し、抗菌剤組成物（B）を調製した。

【0048】

<比較例1>

合成例3で得た抗菌性リン酸塩化合物（ロ）と丸尾カルシウム（株）製炭酸カルシウム・スーパーSS（モース硬度3、平均粒径2.2μm、最大粒径15μm）とを3:7の割合で混合し、抗菌剤組成物（a）を調製した。

【0049】

<比較例2>

合成例3で得た抗菌性リン酸塩組成物（口）ヒルチル型酸化チタンである石原産業（株）製酸化チタン・CR-60-2（モース硬度6.5、平均粒径0.2 μm ）とを3:7の割合で混合し、抗菌剤組成物（b）を調製した。

【0050】

<比較例3>

上記で得た抗菌性リン酸塩組成物（口）と光触媒能を持つアナターゼ型酸化チタンである石原産業（株）製酸化チタン・ST-11（モース硬度5.5、平均粒径0.1 μm ）とを3:7の割合で混合し、抗菌剤組成物（c）を調製した。

【0051】

実施例1～2、比較例1～3で得た抗菌剤組成物A、B、a、bおよびcの物性値を表2に示す。

【0052】

【表2】

	抗菌性リン酸塩化合物	無機化合物	組成物の平均粒径	組成物の最大粒径	銀含有量%
A	口 30%	アナターゼ型酸化チタン70%	0.5 μm	1.3 μm	3.0%
	口 30%	炭酸カルシウム70%	0.9 μm	2.5 μm	3.0%
a	口 30%	炭酸カルシウム70%	1.5 μm	15 μm	3.0%
b	口 30%	ルチル型酸化チタン70%	0.5 μm	1.3 μm	3.0%
c	口 30%	光触媒アナターゼ型酸化チタン70%	0.4 μm	1.3 μm	3.0%

【0053】

<実施例3>

○抗菌性樹脂組成物の紡糸試験

ポリエステル樹脂（ユニチカ製MA2103）に抗菌剤組成物Aを10%配合したマスターbatchを作製した（抗菌性樹脂組成物）。そして、これとポリエ斯特樹脂ペレットとを混合して、抗菌剤組成物含有量が1.0質量%の抗菌性樹脂組成物を作製した。この抗菌性樹脂組成物を用いてマルチフィラメント紡糸機で紡糸温度275℃、巻き取り速度4000m/分で溶融紡糸し、24フィラメントの抗菌性ポリエ斯特纖維をドラム状に巻き取り、抗菌性ポリエ斯特纖維

を得た。このときの濾圧上昇、糸切れ発生回数およびアルミナ製セラミックガイド摩耗の程度から製糸性を評価した（各水準：10kg巻×4個）。この結果を表3に記す。

得られた抗菌性ポリエステル繊維は精練した後、抗菌性を評価した。結果を表3に示す。

抗菌性の評価はJIS L 1902-1998の定量試験により評価し、黄色ブドウ球菌で試験した。静菌活性値が2.2以上のものを抗菌性ありとした。

【0054】

<実施例4>

○ポリエステルの紡糸試験

抗菌剤組成物Aの替わりに抗菌剤組成物Bを用いた以外は実施例3と同様に操作し、製糸性を評価した。結果を表3に記す。

【0055】

<比較例4>

○ポリエステルの紡糸試験

抗菌剤組成物Aの替わりに合成例1で作製したリン酸四価金属塩イを用いた以外は実施例3と同様に操作し、製糸性を評価した。結果を表3に記す。

【0056】

<比較例5>

○ポリエステルの紡糸試験

抗菌剤組成物Aの替わりに比較例1で作製した抗菌剤組成物aを用いた以外は実施例3と同様に操作し、製糸性を評価した。結果を表3に記す。

【0057】

<比較例6>

○ポリエステルの紡糸試験

抗菌剤組成物Aの替わりに比較例2で作製した抗菌剤組成物bを用いた以外は実施例3と同様に操作し、製糸性を評価した。結果を表3に記す。

【0058】

<比較例7>

○ポリエステルの紡糸試験

抗菌剤組成物Aの替わりに比較例3で作製した抗菌剤組成物cを用いた以外は実施例3と同様に操作し、製糸性を評価した。結果を表3に記す。なお、比較例3の光触媒酸化チタンを用いた抗菌剤組成物cでは、樹脂の分解が起こり濾圧上昇が激しかったため、紡糸できなかった。このため、ガイド磨耗の程度の評価はできなかった。

【0059】

【表3】

	抗菌剤組成物等	質量%	濾圧上昇 (kg/cm ²)	糸切れ 発生回数	ガイド磨耗 の程度	抗菌活性値
実施例3	A	1.0	0.2	なし	小	>5.2
実施例4	B	1.0	0.2	なし	小	>5.2
比較例4	イ	1.0	0.3	なし	大	>5.2
比較例5	a	1.0	2.0	10	小	>5.2
比較例6	b	1.0	1.5	なし	中	>5.2
比較例7	c	1.0	大	多	—	—

【0060】

表3の結果からも明らかな様に、本発明の規定要件を満たす実施例の抗菌性ポリエステル繊維は、紡糸時に濾圧上昇、糸切れを起こすことなく、リン酸四価金属塩系抗菌剤を単独で使用するよりもガイド磨耗を軽減でき、繊維紡糸時の加工性に優れていることがわかる。更に高い抗菌性を持っているのがわかる。これに対し、本発明の規定要件を外れる場合は、繊維紡糸加工性に劣ることがわかる。

【0061】

【発明の効果】

本発明の抗菌剤組成物は、各種ゴム、プラスチックなどの材料およびそれらからなるフィルム、シートなどの成形品、並びに各種繊維、紙、皮革、塗料、接着剤、断熱材、コーティング材などに適用する抗菌剤として有用である。特に繊維用途において、溶融紡糸時に濾圧上昇、糸切れを起こすことなく、リン酸四価金属塩系抗菌剤を単独で使用するよりもガイド磨耗を軽減でき、また繊維紡糸時の加工性に優れており、高い抗菌性を付与することのできる抗菌剤組成物を提供する

ことができ、この組成物から抗菌性纖維を容易に得ることができるようになる。

【書類名】 要約書

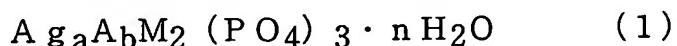
【要約】

【目的】

本発明は、リン酸四価金属塩系抗菌剤を含有する抗菌剤組成物における纖維やフィルムなどの抗菌性製品への加工性を改善するものに関するものであり、更に当該抗菌剤組成物を含有する抗菌性製品に関するものである。

【構成】

本発明は下記式（1）で示されるリン酸四価金属塩系抗菌剤、およびモース硬度6以下の無機化合物を含有する最大粒径 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の抗菌剤組成物である。



式（1）のAはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、アンモニウムイオンまたは水素イオンから選ばれる少なくとも1種のイオンであり、Mは4価金属イオンであり、nは $0 \leq n \leq 6$ を満たす数であり、aおよびbは、いずれも $a + m b = 1$ を満たす正数であり、mはAの価数である。

【選択図】 なし

特願 2003-010588

出願人履歴情報

識別番号 [000003034]
1. 変更年月日 1994年 7月14日
[変更理由] 名称変更
住所 東京都港区西新橋1丁目14番1号
氏名 東亞合成株式会社